

공개특허특1999-0034749

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(51) Int. Cl. ⁶
H01M 4/48(11) 공개번호 특1999-0034749
(43) 공개일자 1999년05월15일(21) 출원번호 10-1997-0056445
(22) 출원일자 1997년10월30일

(71) 출원인 삼성전관 주식회사 순죽
경기도 수원시 팔달구 신동 575번지

(72) 발명자 김근배
경기도 수원시 권선구 권선동 한성아파트 808동 504호
박용철
서울특별시 강남구 논현동 172-10번지 103호
조재필
경기도 수원시 팔달구 매탄4동 설일아파트 206동 402호
김성수
서울특별시 종로구 동숭동 199-14 청기와 빌라 403

(74) 대리인 권석홍
이영필
이상용

심사청구 : 있음

(54) 리튬 복합산화물, 그 제조방법 및 그것을 활용질로 하는 양극을 채용한 리튬 이온 이차전지

요약

코발트염과 니켈염의 혼합수용액에 착제로서 암모니아수와 pH 조절제로서 알칼리용액을 첨가하고 소정시간동안 공침반응시켜 침상의 1차 입자의 집합체가 구형의 2차 입자를 이루고 있는 니켈-코발트 복합수산화물을 형성하는 단계, 상기 복합수산화물에 수산화리튬을 첨가하여 280~420°C에서 1차열처리하는 단계, 및 상기 1차열처리하여 얻은 결과물을 650~700°C에서 2차열처리하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조되는 리튬 복합산화물 ($\text{LiNi}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Al}, \text{Ca}, \text{Mg}$ 및 B 중에서 선택되는 적어도 하나의 금속원자이고, x 는 0.1 내지 0.3, y 는 0 내지 0.1))은 미소한 각형의 1차 입자의 집합체가 구형의 2차 입자를 이루고 있고 텁밀도가 높아서, 이 리튬 복합산화물을 양극 활용질로 이용하는 경우 고용량의 리튬이온 이차전지를 얻을 수 있다.

대표도

도3d

명세서**도면의 간단한 설명**

도 1a, 1b, 1c 및 1d는 본 발명의 일실시예에 따른 리튬 복합산화물의 제조시 1차열처리 (도 1a 및 1b) 및 2차 열처리 (도 1c 및 1d) 후 얻어지는 복합산화물 및 그 입자표면상태를 나타내는 주사전자현미경 (SEM) 사진이다.

도 2a 및 2b는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 리튬 복합산화물을 양극으로 채용한 전지의 충방전실험결과를 나타내는 그래프이다.

도 3a, 3b, 3c 및 3d는 본 발명의 일실시예에 따른 리튬 복합산화물의 제조시 1차열처리 (도 3a 및 3b) 및 2차 열처리 (도 3c 및 3d) 후 얻어지는 복합산화물 및 그 입자표면상태를 나타내는 주사전자현미경 (SEM) 사진이다.

도 4a 및 4b는 본 발명의 다른 실시예에 따라 제조된 리튬 복합산화물을 양극으로 채용한 전지의 충방전실험결과를 나타내는 그라프이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야 종래기술

본 발명은 리튬 이차전지에 관한 것으로서, 입자형태가 구형인 리튬 복합산화물, 그 제조방법 및 이러한 리튬 복합산화물을 활용질로 하는 양극을 채용하고 있는 리튬 이온 이차전지에 관한 것이다.

전자기기, 특히 캠코더, 셀룰러폰 및 노트북 컴퓨터 등의 소형화, 경량화 및 무선화가 급속하게 진행됨에 따라 이를 전자기기의 구동전원으로서 소형, 경량이며 에너지밀도가 높은 2차전지에 대한 요구가 증대되고 있다. 이러한 점에서, 특히 리튬 이차전지가 주목을 받고 있다.

리튬 금속은 지구상에 존재하는 금속 중 가장 가벼우므로 단위 질량당 전기 용량이 가장 크고 전기음성도가 커서 전지의 음극 물질로 사용될 수 있다. 그러나, 금속 상태의 리튬은 유기용매와의 반응에 의해 패시베이션 (passivation)되어 수지상으로 성장하여 전지 내부의 단락을 유발할 수 있어 전지의 안전성에 심각한 문제를 일으킬 수 있다. 따라서, 리튬 금속을 대체할 수 있는 음극 재료로서 전극 전위가 리튬 금속과 가장 유사하며 층상구조를 가지고 있어서 리튬 이온의 가역적인 삽입/탈삽입 (intercalation/ deintercalation)이 가능한 카본이 개발되었다.

카본 음극과 금속 산화물 양극 및 액체 전해질로 이루어진 리튬 이차전지의 전극반응은 다음과 같다.

충전시에는 양극내의 리튬 이온이 탈삽입되고 전해액 중의 리튬 이온이 카본의 층상구조내로 삽입되어 전해액 중의 리튬 이온의 농도는 일정하게 유지되며, 방전시에는 충전의 역방향으로 리튬이온의 삽입/탈삽입이 진행된다. 이 전지는, 충방전에 따라 리튬 이온이 두 전극 사이를 왕복한다는 점에서 록킹-ചে어 (rocking-chair) 전지라고 불리며, 또한 리튬 금속이 관여하지 않고 리튬은 이온 상태로 존재하므로 리튬 이온 전지라고도 한다.

상기와 같은 리튬 이온 이차전지에서, 양극 물질로는 리튬 금속산화물이 이용되는데, 특히 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 등이 알려져 있다. 이중 Co계의 리튬산화물은 이미 상품화되어 널리 사용되고 있기는 하지만 코발트의 가격이 높고 유해하다는 단점이 있다. 니켈계의 리튬산화물은 가격이 저렴하고 금속 유해성이 적으며 고용량을 얻을 수 있기는 하지만 분말합성이 용이하지 않고 수명특성이 좋지 않다는 단점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해, LiM'CO

x (여기서, M 및 M'는 천이금속으로서 Co, Mn, Ni, V, Fe, W 등이다)로 표시되는 리튬 복합산화물이 개발되었다. 즉, LiNiO_x

$_2$ 에서 Ni의 일부가 다른 금속으로 치환됨으로써 합성이 보다 용이하게 이루어질 수 있고 수명특성이 개선될 수 있다. 이러한 특성의 개선은 최종적으로 형성되는 리튬 산화물의 결정구조 또는 입자형태에 따라 크게 좌우되는 것으로 알려져 있다. 예를 들어, 통상 입자의 양극 활용질의 입자형태가 부정형이고 미세한 (평균입경 약 5 μm 정도) 경우는 리튬 이온의 삽입/탈삽입에 유리하므로 고용량의 전지를 얻을 수 있고, 구형에 가까운 경우는 텁밀도 (tap density)를 증가시키는데 유리하므로 전지의 제조시 양극 활용질의 상대적인 무게비를 증가시킬 수 있다.

일본특허출원공개 평7-37576호에는, 니켈염 수용액과 알칼리 수용액의 중화반응에 의해 석출되는 수산화니켈의 판상 단결정입자 (1차 입자)를 구상 또는 타원체상으로 집합시켜 2차 입자를 형성한 다음, 상기 수산화니켈의 2차 입자와 리튬화합물과, 경우에 따라 마그네슘화합물을 산소분위기하에서 열처리하여 니켈계의 리튬산화물을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 이 방법에 의해 제조되는 니켈계의 리튬산화물은, 박편이 다수 적층되어 층상구조를 이루는 판상의 1차 입자가 다수 집합되어 2차 입자를 이루며, 2차 입자는 구상 또는 타원체상으로서 약 2 내지 20 μm 의 평균입경을 가지고 있다. 즉, 이미 층상구조를 이루고 있는 1차 입자를 집합시키는 조립공정을 통해 2차 입자를 형성하는 방법을 사용하고 있다. 그러나, 조립방법을 이용하여 1차 입자를 집합시켜 2차 입자를 형성하므로, 최종적으로 얻어지는 활용질의 입자크기의 미세화가 곤란하며 조립공정의 조건을 최적화하기 위해서도 세심한 주의가 요구된다.

일본특허출원공개 평8-339806호에는, 코발트염과 니켈염의 혼합수용액에 알칼리용액을 첨가하여 코발트수산화물과 니켈수산화물을 공침시켜 복합수산화물을 얻은 다음, 이 복합수산화물의 단결정입자를 구상 또는 타원체상으로 집합시켜 2차 입자를 형성하고, 이어서 이 복합수산화물에 리튬화합물을 첨가하여 열처리함으로써, 층상구조부분이 구형 또는 타원형의 2차 입자의 외측으로 향해 노출되어 있는 니켈계 리튬 복합산화물 ($\text{LiNi}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}_2$)

(M=Co 또는 Al, x=0.05 내지 0.3))이 개시되어 있다. 이 방법에서, 상기 구상형태의 2차입자는 Ni와 Co의 복합수산화물을 얻는 시점에서 형성되고 그 후 리튬화합물을 첨가하여 열처리를 실시한 후에도 그 입자형상은 거의 그대로 유지된다. 그러나, 이 방법에 의하면, 열처리 온도가 약 750°C인 경우에 용량특성이 개선되는데, 온도가 높아지면 입자 형태의 유지가 곤란하게 된다. 또한, 층상구조부분이 2차 입자의 외측으로 노출되어 있어서 텁밀도가 그다지 높지 않다. 일반적으로 텁밀도는 입자의 표면상태가 평탄할수록 높게 나타나며 텁밀도가 높을수록 양전극제조시 활물질의 상대적인 충전량을 증가시킬 수 있으므로 전지의 용량을 증가시키는데 유리하게 작용한다. 종래의 방법에 따라 제조되는 종래의 리튬복합산화물의 경우, 텁밀도는 통상 2.4~2.7g/cm³

³ 수준이었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명에서는, 텁밀도가 높은 구형의 리튬 복합산화물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명의 다른 목적은 상기 구형의 리튬 복합산화물을 간단하게 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 상기 구형의 리튬 복합산화물을 활물질로 하는 양극을 채용하고 있는 리튬 이온 이차전지를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는, 각형의 1차 입자의 집합체가 구형의 2차 입자를 이루고 있으며, 텁밀도가 2.4~3.2g/cm³

³ 인 것을 특징으로 하는 리튬 복합산화물 ($\text{LiNi}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (M=Al, Ca, Mg 및 B 중에서 선택되는 적어도 하나의 금속원자이고, x는 0.1 내지 0.3, y는 0 내지 0.1))이 제공된다.

상기 1차 입자는 삼각형 내지 오각형, 바람직하기로는 사각형으로 되어 있고 평균입자크기는 0.2~0.5μm이며, 2차 입자의 평균입자크기는 5 내지 20μm이다.

상기 본 발명의 다른 목적은, a) 코발트염과 니켈염의 혼합수용액에 착제로서 암모니아수 및 pH 조절제로서 알칼리용액을 첨가하여 6~10시간 공침시켜 니켈-코발트 복합수산화물을 추출하는 단계, b) 상기 복합수산화물에 수산화리튬을 첨가하여 280~420°C에서 1차열처리하는 단계, c) 상기 1차열처리하여 얻은 결과물을 650~700°C에서 2차열처리하는 단계를 포함하는 리튬 복합산화물 (($\text{LiNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_2$ (x는 0.1 내지 0.3)))의 제조방법에 의해 달성된다.

상기 a)단계에 있어서, 니켈염과 코발트염의 혼합수용액에 착제와 pH조절제를 첨가하기 전에 Al, Ca, Mg 및 B 중에서 선택되는 적어도 하나의 금속원자를 포함하는 제3의 금속염을 전체 금속염 (니켈염과 코발트염과 제3의 금속염의 합)에 대해 0.1몰비 이하의 비율로 첨가할 수 있다.

상기 1차열처리 및 2차열처리는 모두 건조공기분위기에서 실시된다.

본 발명의 또 다른 목적은, 리튬 산화물을 활물질로 하는 양극, 카본계 음극 및 비수계 전해액을 포함하는 리튬이온 이차전지에 있어서, 상기 양극의 리튬 산화물은 각형의 1차 입자의 집합체가 구형의 2차 입자를 이루고 있으며, 텁밀도가 2.4~3.2g/cm³

³인 리튬 복합산화물 ($\text{LiNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (M=Al, Ca, Mg 및 B 중에서 선택되는 적어도 하나의 금속원자이고, x는 0.1 내지 0.3, y는 0 내지 0.1))인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차전지에 의하여 달성된다.

이하, 본 발명의 리튬 복합산화물의 제조방법에 대한 보다 상세한 설명을 통해 본 발명의 원리에 대해 설명하기로 한다.

먼저, 코발트염과 니켈염, 경우에 따라 알루미늄, 칼슘, 마그네슘 또는 봉소 중에서 선택된 어느 하나의 제3의 금속염을 포함하는 혼합수용액에 암모니아수와 알칼리용액을 첨가한다. 여기서, 암모니아수는 착제로서 형성되는 복합수산화물의 형상을 조절하는 작용을 하며, 알칼리용액은 pH 조절제로서 상기 혼합수용액에서 공침이 일어나기에 적합한 pH를 유지하는 작용을 한다. 바람직한 pH 범위는 10.5 내지 11.5로서 염기성을 유지하도록 한다. 공침 후 소정시간 경과 후 공침생성물을 추출하면 침상의 미세입자가 둥쳐진 구형의 니켈-코발트, 경우에 따라 니켈-코발트-제3 금속의 복합수산화물이 형성된다. 이때, 공침반응시간과 pH에 따라 입자의 형태를 조절할 수 있

다. 본 발명에서는 공침시킨 후 공침물의 입자 형태를 계속 모니터링하면서 2차 입자가 구형을 이루는 시점에서 공침물을 추출하였다. 본 발명에서는 공침시간을 6~10시간으로 하였는데, 공침시간이 6시간 미만인 경우에는 최종적으로 얻어지는 리튬 복합산화물 입자의 표면상태가 평坦하지 못하여 원하는 범위의 텁밀도를 얻기가 곤란하고 공침시간을 10시간 이상으로 하는 경우에는 최종적으로 얻어지는 리튬 복합산화물 입자를 이루는 1차 입자들이 융합되어 텁밀도 향상에는 유리하지만 리튬 이온의 삽입/탈삽입 효율이 떨어지게 된다.

상기 침상의 미세입자가 뭉쳐져 있는 구형의 복합수산화물을 수산화리튬을 첨가하고 280~420°C에서 1차열처리하여 니켈-코발트 복합산화물 또는 니켈-코발트-제3금속의 복합산화물의 표면에 수산화리튬이 부분적으로 용해된 상태의 중간생성물을 형성한 다음 상온까지 서서히 냉각하고, 다시 650~700°C에서 2차열처리를 실시한 다음 상온으로 냉각한다. 상기 1차열처리 및 2차열처리는 각각 4~7시간 및 10~20시간 실시하는데, 이 범위에서 입자의 형태가 바람직하게 유지될 수 있다.

즉, 본 발명에서는 니켈-코발트 복합수산화물을 공침시킨 후 소정시간 경과 후 침상의 1차 입자의 집합체가 구형의 2차 입자로 성장된 다음 추출하는 것이 매우 중요하다. 본 발명에서는, 침상, 바람직하기로는 길이 약 1 μm 이하, 폭이 약 0.1 μm 이하인 침상의 미세입자의 집합체가 구형의 입자를 이루는 복합수산화물을 형성한 후, 이것을 출발물질로 사용함으로써 본 발명에 따른 독특한 구조의 리튬 복합산화물이 제조된다. 그러므로, 본 발명은 출발화합물의 입자형태를 조절함으로써 최종 생성물의 입자 형태를 원하는 형태로 얻는 점에 특징이 있으며, 출발화합물의 입자형태를 조절하는데 있어서는 암모니아수를 이용한다. 상기 공침의 반응메카니즘에 있어서 암모니아수를 착제(complexing agent)로 이용하는 것과 동시에 공침반응시간만을 조절함으로써 출발화합물인 복합수산화물의 입자형태를 용이하게 조절할 수 있다.

이렇게 제조된 리튬 복합산화물을 활물질로 하는 양극을 제조하는 방법은 특별히 제한되지 않으므로, 통상적으로 이용되는 방법을 그대로 적용할 수 있다. 또한, 이렇게 제조된 양극을 이용하여 리튬이온 이차전지를 제조하는데 있어서도, 통상적인 방법이 그대로 이용될 수 있다.

이하, 하기 실시예를 들어 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

< 실시예 1 > 반응조에 니켈, 코발트 및 마그네슘 각각의 질산염을 0.79:0.19:0.02의 몰비로 혼합하여 전체금속의 몰농도를 2.5M로 하는 용액을 형성하고, 여기에 암모니아수를 1몰의 양으로 첨가하고 6M NaOH를 사용하여 pH를 약 11로 유지하여 공침시켰다. 6시간 경과 후 구형의 니켈-코발트 복합수산화물을 분리하였다. 이 복합수산화물과 LiOH·H₂O를 1:1의 비율로 혼합한 다음 건조공기분위기에서 분당 2°C의 승온속도로 400°C까지 가열하는 1차 열처리를 통해 니켈-코발트 복합산화물의 표면에 LiOH가 부분적으로 용해된 상태로 존재하는 중간생성물을 얻은 다음 이온도에서 6시간 동안 유지한 후 서서히 냉각시켜 주사전사현미경(SEM) 사진을 촬영하였다 (도 1a 및 1b 참조). 이어서, 상기 열처리에 의해 형성된 산화물을 분당 약 1°C의 승온속도로 약 700°C까지 가열하여 이온도에서 약 16시간 동안 건조공기분위기 하에 2차열처리(소결)한 다음 분당 약 1°C의 냉각속도로 상온으로 냉각시켜 주사전자현미경 사진을 촬영하였다 (도 1c 및 1d 참조).

도 1a는 공침반응시간을 6시간으로 하고, 1차 열처리 후에 얻은 니켈-코발트 산화물의 SEM 사진으로서, 열처리에 의해 LiOH가 거의 분해되어 니켈-코발트 산화물의 표면에 접착 또는 용해되어 있는 것을 보여주고 있으며, 도 1b는 도 1a에 도시된 입자의 표면상태를 나타내는 SEM 사진이다.

도 1c는 2차열처리(소결)후 최종적으로 얻은 리튬 복합산화물의 SEM 사진이며, 도 1d는 도 1c에 도시된 입자의 표면상태를 나타내는 SEM 사진이다. 소결 후 분말입자의 평균입도는 출발물질의 평균입도와 비슷하지만 미소한 1차 입자가 침상에서 각형으로 변화되어 있고, 각형의 입자가 2차 입자의 외측으로 약간 돌출되어 있다.

2차열처리 후 냉각시켜 얻은 리튬 복합산화물 분말에 대해 텁밀도를 측정한 결과 약 2.4g/cm³

³ 이었다.

이어서, 상기 분말을 이용하여 통상의 방법에 따라 시험용의 코인전지를 만든 다음 0.2C로 충방전실험을 실시하였다. 그 결과를 도 2a와 도 2b의 그래프로서 나타내었다. 도 2a와 2b의 그래프로부터, 초기용량은 160mAh/g이었고, 30회 충방전 후에도 거의 초기용량이 그대로 유지되는 것을 알 수 있다.

< 실시예 2 > 공침반응시간을 10시간으로 한 것을 제외하고는 실시예 1에 기재된 방법과 동일한 방법으로 하여 리튬 복합산화물을 제조하였다.

도 3a는 공침반응시간을 10시간으로 하고, 1차 열처리 후에 얻은 니켈-코발트 산화물의 SEM 사진으로서, 도 1a와 마찬가지로 열처리에 의해 LiOH가 거의 분해되어 니켈-코발트 산화물의 표면에 접착 또는 용해되어 있는 것을

보여주고 있으며, 도 3b는 도 3a에 도시된 입자의 표면상태를 나타내는 SEM 사진이다. 도 3a와 1a, 도 3b와 1b를 비교해 볼 때, 공침시간을 10시간으로 한 경우에 입자의 표면상태가 보다 치밀해지고 평탄해지는 것을 알 수 있다.

도 3c는 2차열처리 (소결)후 최종적으로 얻은 리튬 복합산화물의 SEM 사진이며, 도 3d는 도 3c에 도시된 입자의 표면상태를 나타내는 SEM 사진이다. 도 3c와 1c, 도 3d와 1d를 비교해 볼 때, 공침시간을 변화시켜도 최종적으로 얻어지는 리튬 복합산화물의 2차 입자의 크기에는 별다른 영향이 없으나, 표면상태에 있어서는 10시간으로 한 경우에 얻어지는 입자가 훨씬 평탄하다는 것을 알 수 있다.

2차열처리 후 냉각시켜 얻은 리튬 복합산화물을 분말에 대해 텁밀도를 측정한 결과 약 3.2g/cm³ 이었다.

< 실시예 3 > 니켈염과 코발트염만을 0.8:0.2의 몰비로 사용하고, 1차열처리시 분당 5°C의 승온속도로 350°C까지 가열하여 8시간동안 반응시키고 이어서 분당 3°C의 냉각속도로 상온으로 냉각하고, 2차열처리시 분당 3°C의 승온 속도로 가열하여 700°C에서 16시간 동안 반응시킨 후 분당 2°C의 냉각속도로 상온으로 냉각시키는 것을 제외하고는 실시예 1에 기재되어 있는 것과 동일한 방법으로 리튬 복합산화물을 제조한 다음 코인전지를 제조하였다. 이 전지를 이용하여 충방전실험을 실시하였다. 0.2C로 2회 충방전한 다음 0.5C로 20회 충방전을 실시하여 그 결과를 도 4a와 4b의 그래프로서 나타내었다. 도 4a, 4b로부터, 0.5C로 충방전을 하는 경우에도 용량의 감소가 거의 없는 것을 알 수 있다.

상기 실시예에서 제조된 리튬 복합산화물을 양극 활물질로 하는 경우, 활물질의 입자형태가 전체적으로는 구형으로서 단위용적당 충진율을 증가시킬 수 있으며, 구형의 입자 자체가 각형의 미세입자의 집합체로 되어 있어 리튬 이온의 삽입/탈삽입에 유리하다. 또한, 리튬 복합산화물의 제조과정에서 공침반응시간을 적절한 범위내에서 조절하는 것에 의해 최종 입자의 표면상태가 쉽게 조절되므로 제조공정이 간단하다.

발명의 효과

본 발명에 따른 리튬 복합산화물은 리튬 이온의 삽입/탈삽입이 용이하면서도 텁밀도가 높아서 리튬 이온 이차전지의 양극 활물질로서 사용되는 경우 전지 용량을 증가시킬 수 있으며, 간단한 방법으로 제조될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항1

미소한 각형의 1차 입자의 집합체가 구형의 2차 입자를 이루고 있으며, 텁밀도가 2.4~2.7g/cm³

3인 것을 특징으로 하는 리튬 복합산화물 ($\text{LiNi}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (M=Al, Ca, Mg 및 B 중에서 선택되는 적어도 하나의 금속원자이고, x는 0.1 내지 0.3, y는 0 내지 0.05)).

청구항2

제 1항에 있어서, 상기 1차 입자는 사각형 모양으로 되어 있고 입자의 평균크기는 0.2~0.5μm인 것을 특징으로 하는 리튬 복합산화물.

청구항3

제 1항에 있어서, 상기 2차 입자의 평균입경은 5 내지 20μm인 것을 특징으로 하는 리튬 복합산화물.

청구항4

a) 코발트염과 니켈염의 혼합수용액에 착제로서 암모니아수와 pH 조절제로서 알칼리용액을 첨가하여 6~10시간 동안 공침시켜 니켈-코발트 복합수산화물을 추출하는 단계, b) 상기 복합수산화물을 수산화리튬을 첨가하여 280~420°C에서 1차열처리하는 단계, 및 c) 상기 1차열처리하여 얻은 결과물을 650~700°C에서 2차열처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 복합산화물 (($\text{LiNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_2$ (x는 0.1 내지 0.3))의 제조방법.

청구항5

제 4항에 있어서, 상기 a) 단계에서 니켈염과 코발트염의 혼합수용액에 착제와 pH조절제를 첨가하기 전에 Al, Ca, Mg 및 B 중에서 선택되는 적어도 하나의 금속의 염을 전체 금속염에 대해 0.1몰비 이하의 비율로 첨가하는 것을

특징으로 하는 방법.

청구항6

제 4항 또는 5항에 있어서, 상기 리튬 복합산화물 ($\text{LiNi}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ ($M=\text{Al}, \text{Ca}, \text{Mg}$ 및 B 중에서 선택되는 적어도 하나의 금속원자이고, x 는 0.1 내지 0.3, y 는 0 내지 0.1))은 미소한 각형의 1차 입자의 집합체가 구형의 2차 입자를 이루고 있는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항7

제 6항에 있어서, 상기 리튬 복합산화물의 텁밀도가 2.4–3.2g/cm³

인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항8

제 4항 또는 5항에 있어서, 상기 1차열처리는 건조공기분위기에서 실시하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항9

제 4항 또는 5항에 있어서, 상기 2차열처리는 건조공기분위기에서 실시하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항10

리튬 산화물을 활물질로 하는 양극, 카본계 음극 및 비수계 전해액을 포함하는 리튬이온 이차전지에 있어서, 상기 양극의 리튬산화물은 미소한 각형의 1차 입자의 집합체가 구형의 2차 입자를 이루고 있으며, 텁밀도가 2.4–3.2g/cm³

인 리튬 복합산화물 ($\text{LiNi}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ ($M=\text{Al}, \text{Ca}, \text{Mg}$ 및 B 중에서 선택되는 적어도 하나의 금속원자이고, x 는 0.1 내지 0.3, y 는 0 내지 0.1))인 것을 특징으로 하는 리튬이온 이차전지

청구항11

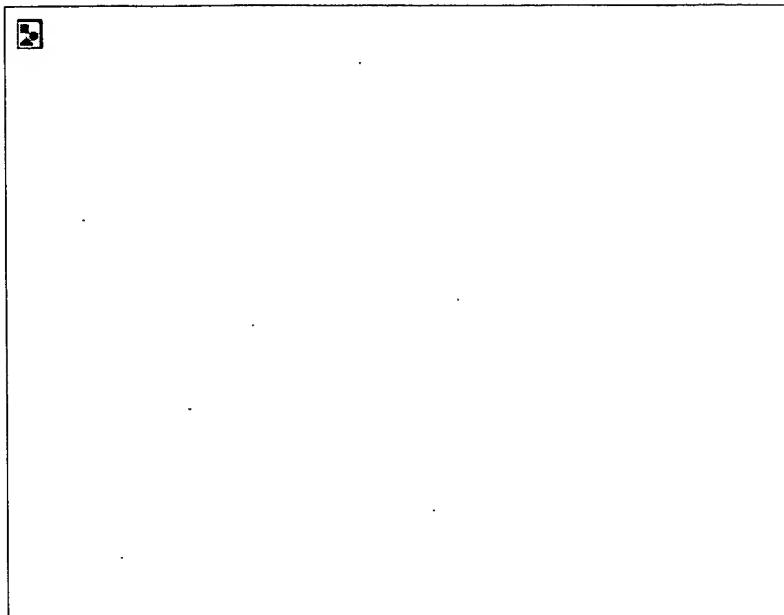
제 10항에 있어서, 상기 1차 입자는 사각형 모양으로 되어 있고 입자의 평균크기는 0.2–0.5μm인 것을 특징으로 하는 리튬 복합산화물.

청구항12

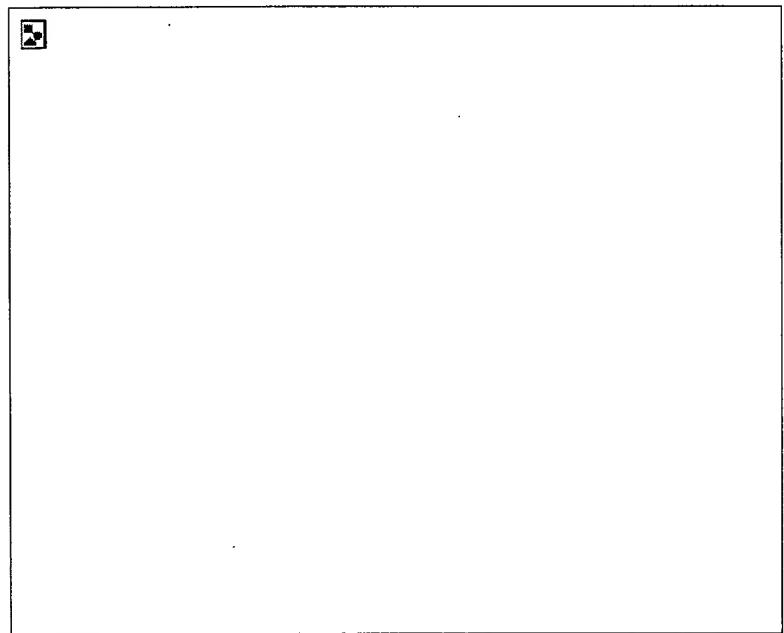
제 9항에 있어서, 상기 2차 입자의 평균입경은 5 내지 20μm 인 것을 특징으로 하는 리튬 복합산화물.

도면

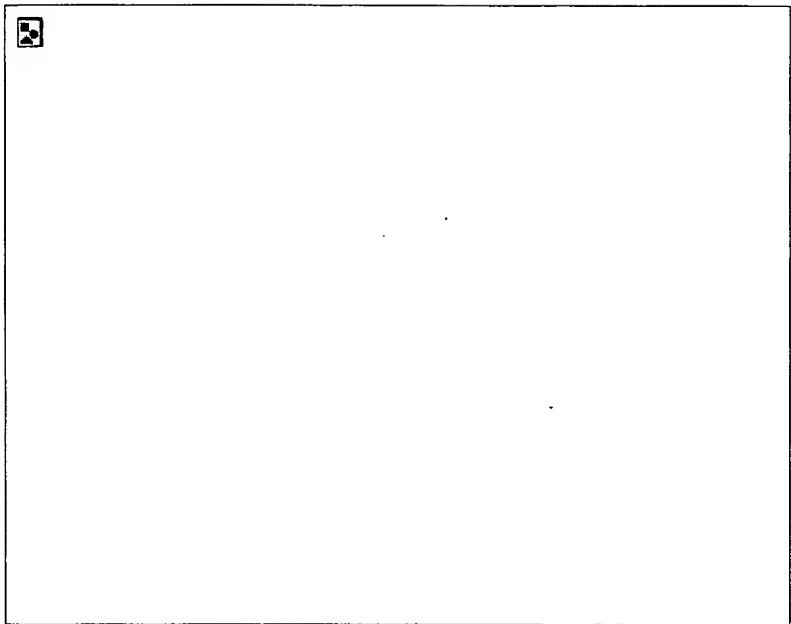
도면1a



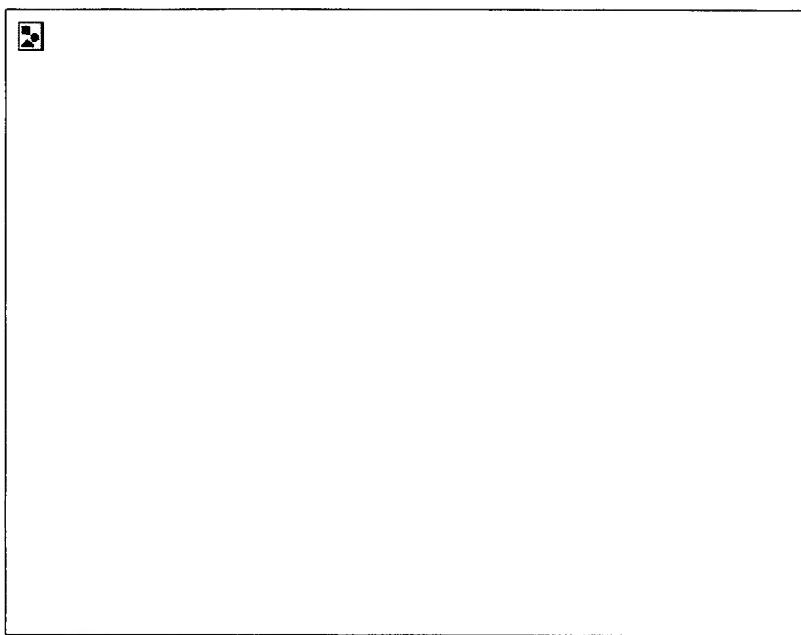
도면1b



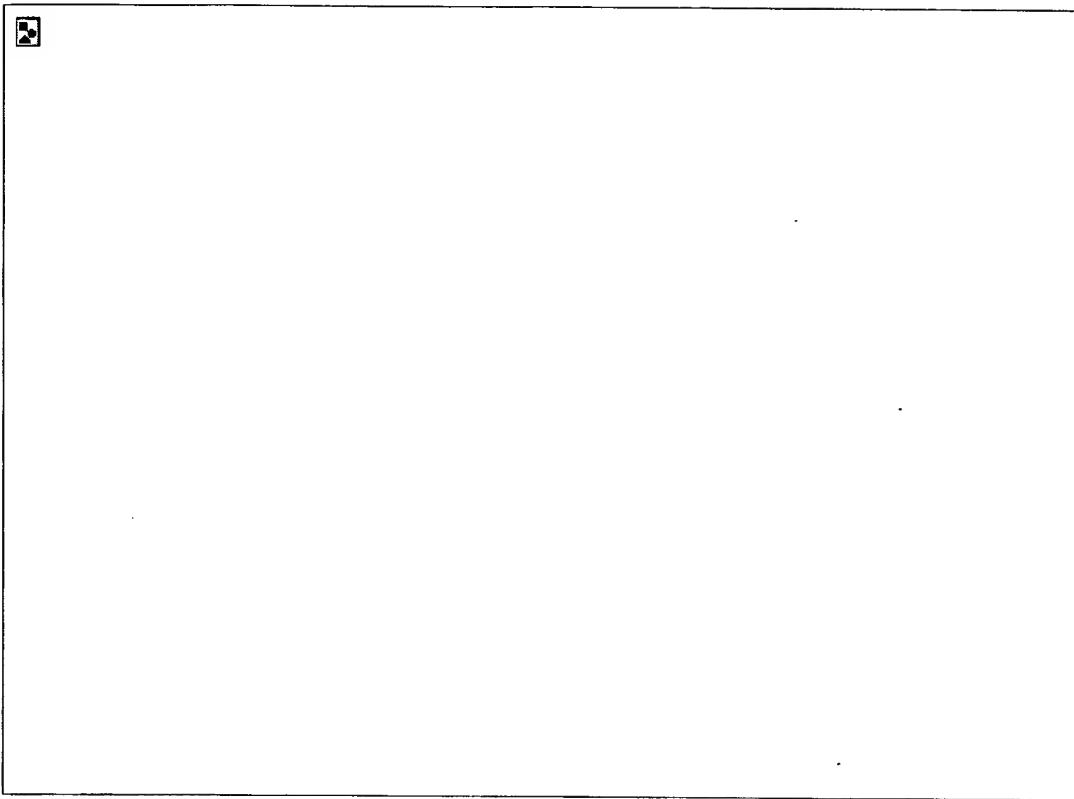
도면1c



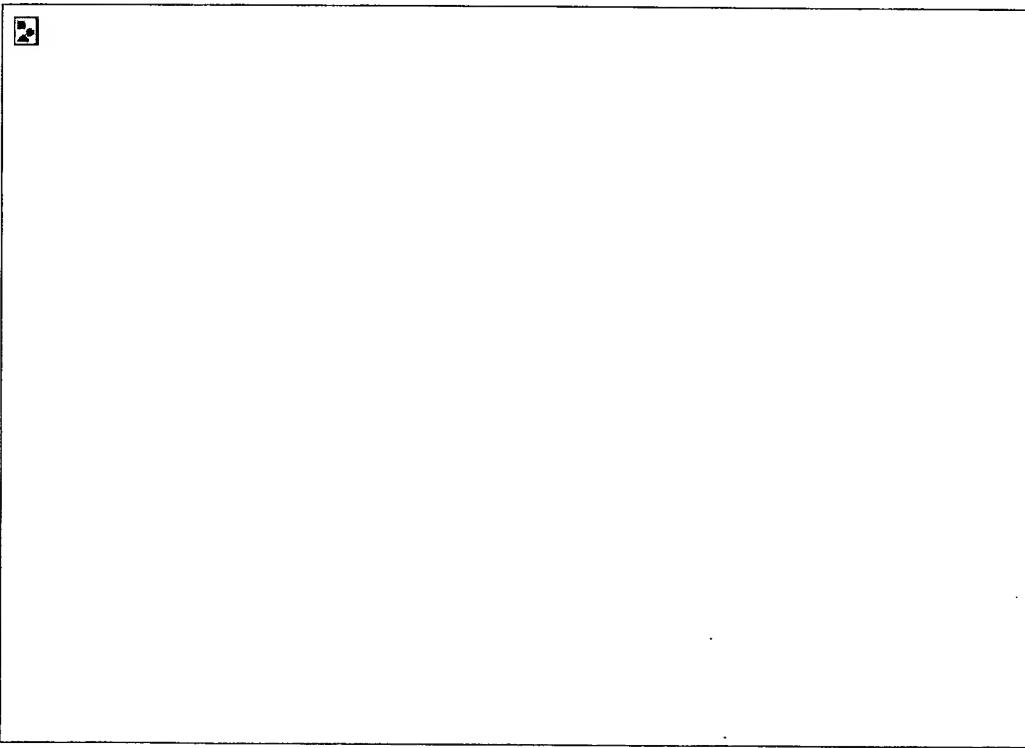
도면1d



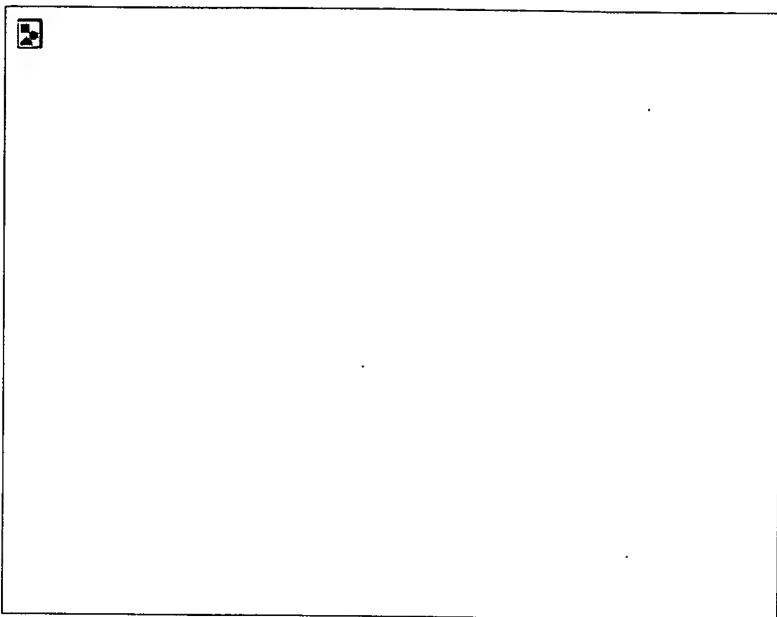
도면2a



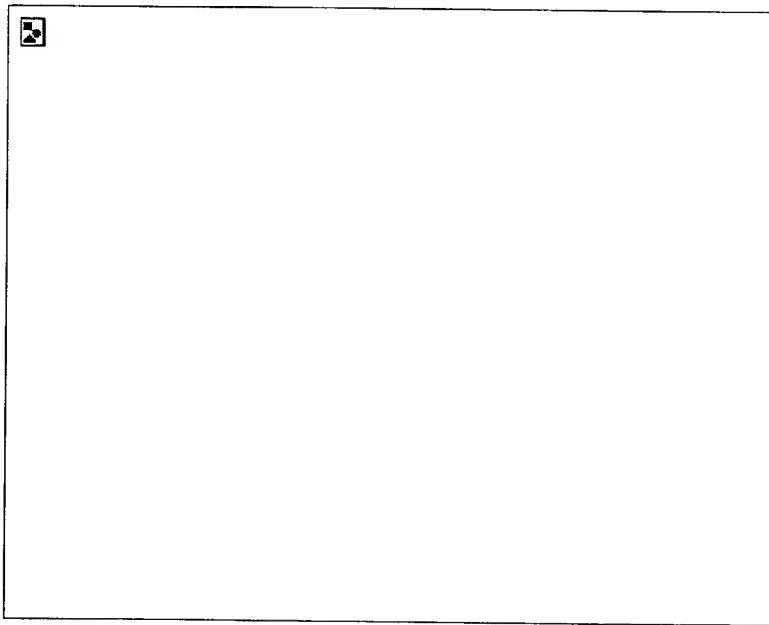
도면2b



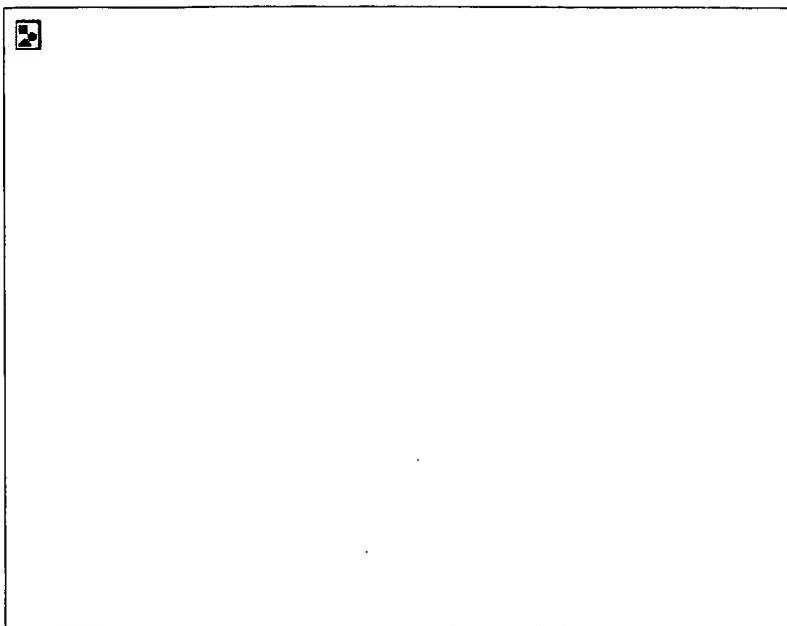
도면3a



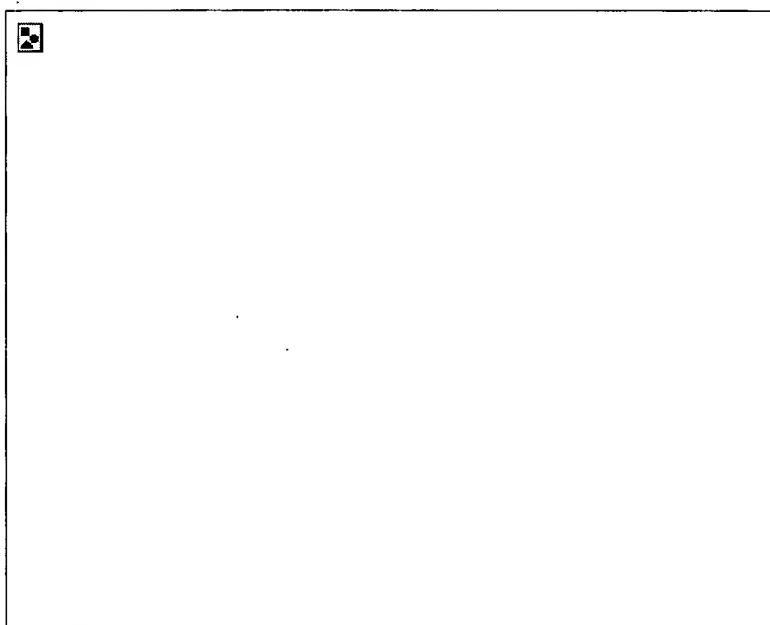
도면3b



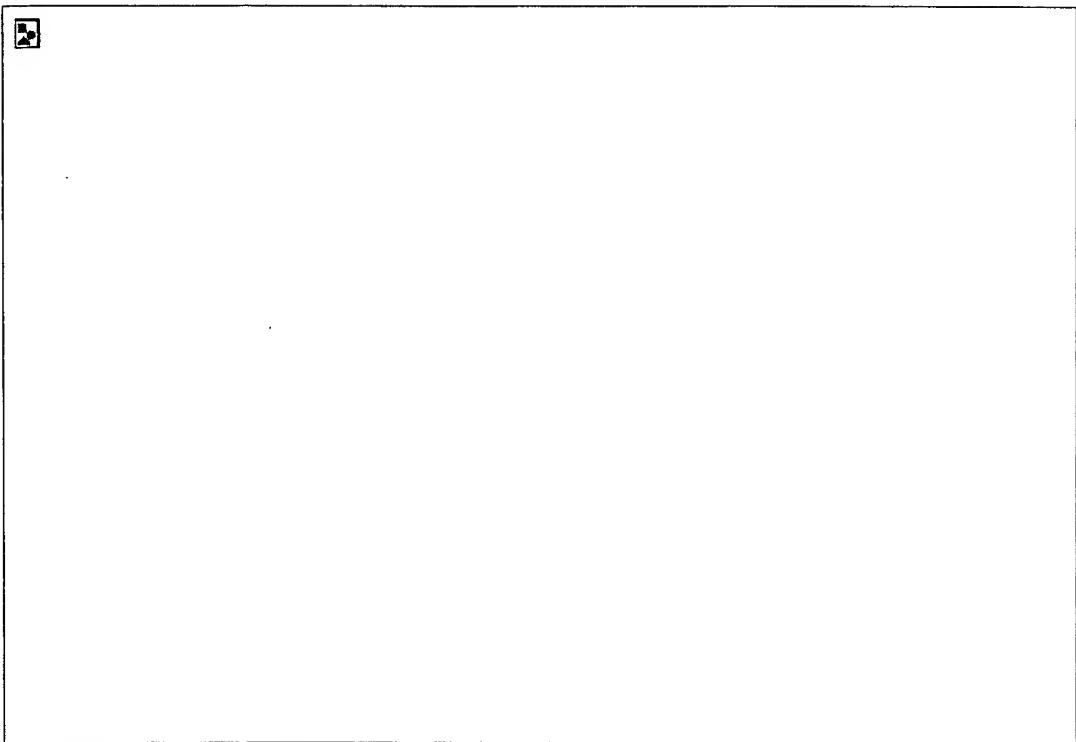
도면3c



도면3d



도면4a



도면4b

